

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-288625

(P2001-288625A)

(43)公開日 平成13年10月19日 (2001.10.19)

(51)Int.Cl.⁷
D 0 1 F 9/127
C 0 1 B 31/02
C 2 3 C 16/26
H 0 1 J 1/304
9/02

識別記号
1 0 1

F I
D 0 1 F 9/127
C 0 1 B 31/02
C 2 3 C 16/26
H 0 1 J 9/02
29/04

マーク*(参考)

審査請求 未請求 請求項の数10 O.L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2001-4550(P2001-4550)
(22)出願日 平成13年1月12日 (2001.1.12)
(31)優先権主張番号 特願2000-28001(P2000-28001)
(32)優先日 平成12年2月4日 (2000.2.4)
(33)優先権主張国 日本 (JP)
(31)優先権主張番号 特願2000-28003(P2000-28003)
(32)優先日 平成12年2月4日 (2000.2.4)
(33)優先権主張国 日本 (JP)

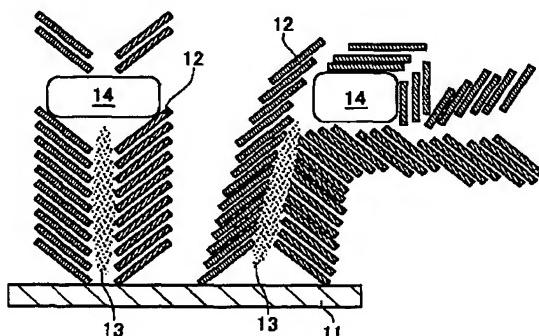
(71)出願人 000231464
株式会社アルパック
神奈川県茅ヶ崎市萩園2500番地
(72)発明者 村上 裕彦
茨城県つくば市東光台5-9-7 日本真空技術株式会社筑波超材料研究所内
(72)発明者 平川 正明
茨城県つくば市東光台5-9-7 日本真空技術株式会社筑波超材料研究所内
(72)発明者 田中 千晶
茨城県つくば市東光台5-9-7 日本真空技術株式会社半導体技術研究所内
(74)代理人 100060025
弁理士 北村 欣一 (外1名)

(54)【発明の名称】 グラファイトナノファイバー、電子放出源及びその作製方法、該電子放出源を有する表示素子、並びにリチウムイオン二次電池

(57)【要約】

【課題】 高電子放出密度、低電界電子放出性能を達成できる陰極材料、該材料からなる電子放出源及びその作製方法、該電子放出源を有する表示素子、並びに該炭素質材料を負極の活物質として用いたリチウムイオン二次電池の提供。

【解決手段】 先端の切られたアイスクリームコーン形状を有するグラフェンシートが触媒金属を介して積層された円柱状構造や、触媒金属の表面形状に沿った形状を有するグラフェンシートの小片が触媒金属を介して積み重なった構造を有するグラファイトナノファイバー材料。触媒金属が、Fe、Co、又はこれらの金属を少なくとも1種類含む合金からなる。該材料を利用して電子放出源、発光体の所望部分が発光するように構成する表示素子、電池負極用炭素質材料、リチウムイオン二次電池を得る。



【特許請求の範囲】

【請求項1】先端の切られたアイスクリームコーン形状を有するグラフェンシートが触媒金属を介して積層された円柱状構造、又は触媒金属の表面形状に沿った形状を有するグラフェンシートの小片が触媒金属を介して積み重なった構造を有することを特徴とするグラファイトナノファイバー。

【請求項2】前記円柱状構造を有するグラファイトナノファイバーにおいて、その中心に存在する貫通空隙が中空であるか又はアモルファスカーボンで充填されており、また、その直径が10nm～600nmであることを特徴とする請求項1記載のグラファイトナノファイバー。

【請求項3】前記触媒金属が、Fe、Co、又はこれらの金属を少なくとも1種類含む合金からなるものであることを特徴とする請求項1又は2記載のグラファイトナノファイバー。

【請求項4】電極基板表面上に、又はバターニングされた電極基板表面のパターン化部分の上に設けられた炭素膜からなる電子放出源であって、該炭素膜が、請求項1～3のいずれかに記載のグラファイトナノファイバーからなることを特徴とする電子放出源。

【請求項5】前記炭素膜を成膜するための電極基板が、Fe、Co、又はこれらの金属を少なくとも1種類含む合金からなるものであることを特徴とする請求項4記載の電子放出源。

【請求項6】熱CVD法により、炭素含有ガス及び水素ガスを用いて、Fe、Co又はこれらの金属の少なくとも1種を含む合金からなる電極基板表面上に、又はバターニングされた該電極基板表面のパターン化部分の上に、グラフェンシートを成長せしめて、請求項1～3のいずれかに記載のグラファイトナノファイバーの成長層を得ることを特徴とする電子放出源の作製方法。

【請求項7】請求項1～3のいずれかに記載のグラファイトナノファイバーの粉末を溶剤に分散させて調製したペーストを電極基板上に塗布することによって、又は該粉末を溶剤に分散させて調製した分散液に電極基板を浸し、電着法によって、該グラファイトナノファイバーを電極基板に付着せしめて電子放出源を作製することを特徴とする電子放出源の作製方法。

【請求項8】所定形状にバターニングされた複数の透明導電膜と、請求項1～3のいずれかに記載のグラファイトナノファイバーからなる炭素膜をバターニングされた電極基板表面のパターン化部分に設けてなる電子放出源と、該炭素膜に対して対向配置された発光体とを有する表示素子であって、該炭素膜と該透明導電膜とを選択して電圧を印加すると、該炭素膜から電子が放出され、該発光体の特定の部分のみが発光するように構成されていることを特徴とする表示素子。

【請求項9】請求項1～3のいずれかに記載のグラファイトナノファイバーからなることを特徴とする電池負極用炭素質材料。

【請求項10】リチウム遷移金属酸化物を正極活物質とする正極、炭素質材料を負極活物質とする負極、及び有機溶媒系の電解液を有するリチウムイオン二次電池において、該炭素質材料が請求項1～3のいずれかに記載のグラファイトナノファイバーからなることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

10 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、グラファイトナノファイバー、電子放出源及びその作製方法、該電子放出源を有する表示素子、並びにリチウムイオン二次電池に関する。特に、ディスプレイ用途のための電子放出源に応用されるグラファイトナノファイバー、該グラファイトナノファイバーを設けてなる電子放出源及び熱CVD法による該電子放出源の作製方法、該電子放出源を有する表示素子、該グラファイトナノファイバーからなる電池負極用炭素質材料、並びにこの電池負極用炭素質材料を負極活物質として用いたリチウムイオン二次電池に関する。この電子放出源は、その放出電子量が大きいため、FEDの様なフラットパネルだけでなく、従来のCRT電子源に利用することもできる。

【0002】

【従来の技術】冷陰極源とは、加熱することなしに電子を放出させる電子放出源である陰極を意味する。図1に、代表的な冷陰極源の構成を示す。この場合、円錐状の陰極チップ(W、Mo、Si等からなるチップ)を電極基板上に形成するには、まず基板1上に電極基板

(W、Mo、Si等からなる金属電極基板)2を設け、この電極基板2上に絶縁物3としての絶縁体膜とゲート電極(W、Mo、Si等からなるゲート電極)4としての金属ゲート膜とを形成し、さらにその上にレジスト膜を形成してホールパターンをリソグラフィ技術等により作製し、直下の金属ゲート膜および絶縁体膜をエッチングし、電極基板2を露出させる。次いで、この電極基板を基板面に対する垂線を中心軸として回転させながら斜め方向から蒸着を行い、円錐状の陰極チップ5を得る。

40 例え、エミッタ材料であるMoの堆積においては、Mo原子が自ら開口部を徐々にふさぎながらホール内に堆積するように蒸着方向を調整し、その後、剥離膜とともにホール外に堆積した余分なMo膜を除去してエミッタを作製する。この方法で作製したエミッタでディスプレイ用途のものは現在100V/μmの電界で駆動するに過ぎない。

【0003】上記したように、陰極材料として、今までSiやMo等が検討されてきたが、近年、カーボンナノチューブを陰極材料に用いることが検討されている。カーボンナノチューブは、炭素6員環を主構造としたらせ

50

ん構造で形成された円筒形状をもち、極めて微細な、同心円状に円筒が配置された多重構造の黒鉛繊維であり、その末端のいずれかが開放しているものである。このカーボンナノチューブは、電子放出特性、耐熱性、化学的安定性等の性能において、他の金属材料よりも優れている。このようなカーボンナノチューブは、通常、アーク放電法、レーザー蒸発法、プラズマCVD法等により作製されており、なかでも、マイクロ波CVD法を利用したカーボンナノチューブ作製法によれば、特定の基板上に、基板に対して垂直にカーボンナノチューブを成長させることができになっている。上記方法で作製した冷陰極源（電子放出源）では、電子放出量が、印加電圧3V/ μ mにおいて1mA/cm²程度と低い。

【0004】また、近年、電子機器の小型化に伴い、電池の高エネルギー密度化が要求されており、そのため、高性能リチウムイオン二次電池が開発されている。例えば、負極に炭素質材料である単層表面を有する上記したカーボンナノチューブ等を利用することにより作製されうる、サイクル寿命性能に優れ、かつ、放電容量の大きなりチウムイオン二次電池が提案されている。これは、リチウムの炭素層間化合物が電気化学的に容易に形成できることを利用したものである。すなわち、炭素を負極として非水電解液中で充電を行うとリチウムを含む正極中のリチウムは電気化学的に負極炭素の層間にドープされ、そしてこのリチウムのドープされた炭素はリチウム電極として作用し、放電に伴ってリチウムは炭素層間から脱ドープされ、正極中に戻るのである。この時の炭素質材料の単位重量当たりの充電量(mAh/g)はリチウムのドープ量によって決まるので、高い充電量を得るために、負極ではリチウムのドープ量をできる限り大きくすることが必要となる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】上記したようにして基板に対して垂直に成長せしめたカーボンナノチューブを含めた従来のカーボンナノチューブからなる電子放出源の場合、カーボンナノチューブからの電子放出は、その先端あるいは欠陥箇所から生じるため、CRT用電子源のように高い電流密度が要求される使用方法には、今のところ応用できないという問題がある。

【0006】また、上記したカーボンナノチューブを負極材として利用したリチウムイオン二次電池の場合、リチウムイオンがカーボンナノチューブ中に侵入するには、このナノチューブの欠陥部分、又は開放端が必要になるのであるが、従来のカーボンナノチューブでは必ずしも十分ではない。すなわち、リチウムイオンがカーボンナノチューブ中に十分な量で侵入することができず、リチウムのドープ量が大きくならないので、十分に満足し得る長いサイクル寿命、高速充電が得られないという問題がある。

【0007】本発明の課題は、上記従来技術の問題点を

解消することにあり、カーボンナノチューブでは達成できないか、又は達成が困難である高電子放出密度、低電界電子放出性能を達成することのできる陰極材料、この陰極材料からなる炭素系電子放出源及びその作製方法、該電子放出源を有する表示素子、リチウムドープ量の大きな電池負極用炭素質材料、並びにこの炭素質材料を負極の活物質として用いた、サイクル寿命が十分長く、高速充電が可能であり、かつ、放電容量が大きなりチウムイオン二次電池を提供することにある。

10 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、高電子放出密度、低電界電子放出性能を有する陰極材料について、また、従来よりもサイクル寿命が長く、高速充電が可能であり、かつ、放電容量が大きいリチウムイオン二次電池を得るべく、負極の活物質として利用できる炭素質材料について、鋭意、研究・開発を進めてきたが、熱CVD法により炭素含有ガスと水素ガスとを用いて結晶を成長せしめる過程で得られた、従来報告されていない構造を有するグラファイトナノファイバーに、優れた電子放出特性及びリチウムイオン二次電池用負極の活物質としての優れた性能があることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】本発明のグラファイトナノファイバーは、先端の切られたアイスクリームコーン形状を有するグラフェンシートが触媒金属を介して積層された円柱状構造、又は触媒金属の表面形状に沿った形状を有するグラフェンシートの小片が触媒金属を介して積み重なった構造を有することからなる。このうち円柱状構造を有するグラファイトナノファイバーにおいては、その中心に存在する貫通空隙が中空であるか又はアモルファスカーボンで充填されており、また、その直径が10nm～600nmであることが好ましい。直径が10nm未満であるものは、今のところ合成できておらず、また、600nmを超えるものは電子放出性能が劣る。前記触媒金属は、Fe、Co、又はこれらの金属を少なくとも1種類含む合金からなるものであることが好ましい。上記のようなグラファイトナノファイバーは、高電子放出特性、低電界電子放出性能等の優れた電子放出特性を有する陰極材料として有用である。

40 【0010】本発明の電子放出源は、電極基板表面上に、又はバターニングされた電極基板表面のパターン化部分の上に設けられた炭素膜からなるものであって、該炭素膜が、上記した構造を有するグラファイトナノファイバーからなるものである。また、前記炭素膜を成膜するための電極基板は、Fe、Co、又はこれらの金属を少なくとも1種類含む合金からなるものであることが好ましい。これらの金属にはグラファイトナノファイバーを形成するための触媒作用がある。このグラファイトナノファイバーを設けた電子放出源により、高電子放出密度、低電界電子放出性能等の優れた電子放出特性が達成

される。

【0011】本発明の電子放出源の作製方法は、熱CVD法により、炭素含有ガス及び水素ガスを用いて、Fe、Co又はこれらの金属の少なくとも1種を含む合金からなる電極基板表面上に、又はバターニングされた該電極基板表面のパターン化部分の上に、基板の耐熱温度を超えない程度の成膜温度で炭素膜を成長せしめて、上記した構造を有するグラファイトナノファイバーの成長層を得ることとなる。この成長層を有するものが電子放出源となり、冷陰極源を構成する。

【0012】本発明の電子放出源はまた、上記した構造を有するグラファイトナノファイバーの粉末を採取し、この粉末を溶剤に分散させてペーストを調製し、このペーストを電極基板上に塗布することによって、又は該粉末を溶剤に分散させて調製した分散液に電極基板を浸し、電着法によって、該グラファイトナノファイバーを電極基板に付着せしめて作製することもできる。

【0013】本発明の表示素子は、所定形状にバターニングされた複数の透明導電膜と、前記した構造を有するグラファイトナノファイバーからなる炭素膜をバターニングされた電極基板表面のパターン化部分に設けてなる電子放出源と、該炭素膜に対して対向配置された発光体とを有する。この表示素子では、炭素膜と発光体とが対向配置されているので、該炭素膜と該透明導電膜とを任意に選択して電圧を印加すると、該炭素膜から電子が放出されて、該発光体の特定の部分のみが発光するようになっている。

【0014】本発明の電池負極用炭素質材料は、上記した構造を有するグラファイトナノファイバーからなり、リチウムドープ量が大きいものである。直徑が600nmを超えるグラファイトナノファイバーは高容量の性能がでなかった。このようなグラファイトナノファイバーは、従来のカーボンナノチューブとほぼ同程度の微細構造を有するので、大きな比表面積を有する活性炭としての性質を有すると共に、リチウムイオンがグラファイトナノファイバー中に自由に出入り可能な複数の開放面を有するので、グラファイトの理論容量(372mAh/g)を超える大きな充放電容量を有する優れた負極活物質になる。

【0015】本発明のリチウムイオン二次電池は、リチウム遷移金属酸化物を正極活物質とする正極、炭素質材料を負極活物質とする負極、及び有機溶媒系の電解液を有するリチウムイオン二次電池において、該炭素質材料が、上記した構造を有するグラファイトナノファイバーからなるものである。このような炭素質材料を利用するにより、サイクル寿命が長く、高速充電が可能であり、かつ、放電容量が大きいリチウムイオン二次電池が得られる。

【0016】

【発明の実施の形態】本発明のグラファイトナノファイ

バーは、上記したように、先端の切られたアイスクライムコーン形状、すなわち截頭円錐形状を有するグラフェンシートが触媒金属を介して多数積層された円柱状構造であって、その中に存在する貫通空隙が中空であるか又はアモルファスカーボンで充填されている構造を有するものであるか、又は触媒金属の表面形状に沿った形状を有するグラフェンシートの小片が触媒金属を介して積み重なった構造を有するものである。また、触媒金属の表面形状が、例えば、角度のない平面状であれば、その表面形状に沿った平板形状のグラフェンシートの小片が積み重なった構造をとり、又は角度を持つ面形状であれば、その面形状に沿った角度を持った板形状のグラフェンシートの小片が積み重なった構造をとる。

【0017】このようなグラファイトナノファイバーは、熱CVD法により作製され得る。例えば、電気炉を備えた熱CVD装置内に、Fe、Co、又はこれらの金属を少なくとも1種類含む合金からなる金属基板を載置し、装置内を真空にした後、装置内に一酸化炭素、二酸化炭素等のような炭素含有ガス及び水素ガスを導入し、通常1気圧で、基板の耐熱温度を超えない程度の成膜温度で、一般には、1500°C以下の温度で、好ましくは400°C~1000°Cの温度で、該基板上にグラフェンシートを成長させることにより作製することができる。このように基板上にグラファイトナノファイバーを堆積させたものが電子放出源となる。この基板金属にはグラファイトナノファイバーを形成するための触媒作用がある。成膜温度が400°C未満であると、グラファイトナノファイバーの成長速度が極端に遅くなり、また、1500°Cを超えると、工業応用を考えた場合、熱エネルギーのコストがかかるという問題がある。例えば、ディスプレイ用として用いる場合、ガラス基板の耐熱温度を超えないような温度で、グラファイトナノファイバーを成長させることが必要である。

【0018】金属電極基板上に成長せしめたグラファイトナノファイバーの一本一本の構造は、例えば、図2に模式的に示すように、金属電極基板11上に截頭円錐形状を有するグラフェンシート12が所定の向きに、例えば截頭円錐の先端(頭部)の端縁が電極基板表面上に付着するような状態で、又は截頭円錐の底部の端縁が電極基板表面上に付着するような状態で、又は両方の付着様様が混ざった状態で成長したものであり、積層された円柱状構造を有している。このように積層されたグラファイトナノファイバーでは、その中に貫通空隙13が存在し、この空隙は中空であるか又はアモルファスカーボンで充填されている。また、調製工程中に電極基板から生じた基板金属粒子14を一部内包した状態で成長し、積層している。

【0019】また、上記グラファイトナノファイバーの一本一本の構造には、図2に示すもの以外に、例えば、図3及び図4に模式的に示すようなものがある。すなわ

ち、図3に示すように、金属基板由來の触媒金属22の表面形状が角度のない平面状である場合には、その表面形状に沿った平板形状のグラフェンシート21の小片が各触媒金属表面上に多数積み重なった構造をとり、また、図4に模式的に示すように、金属基板由來の触媒金属22の表面形状が角度を持つ面形状である場合には、その表面形状に沿った角度を持つ板形状のグラフェンシート21の小片が各触媒金属表面上に多数積み重なった構造をとる。

【0020】本発明で得られるグラファイトナノファイバーは、図2、3及び4に示す構造を混在して有するものである。

【0021】金属電極基板上に上記したようなグラファイトナノファイバーを成膜することで、炭素系電子放出源からの電界電子放出特性について、高性能化することが可能になる。具体的には、従来のカーボンナノチューブと同程度の印加電圧で、より高電流密度の電子放出が可能になり、CRT用電子源に使用できる程度まで十分な高電流密度の電子放出が得られる。例えば、図2に示す構造を有するグラファイトナノファイバーを代表として、その電子放出のモデルを説明する。図5に示すグラファイトナノファイバーの電子放出の模式図から明らかのように、各々のグラファイトナノファイバーの端縁、すなわち各グラフェンシート12の端部から、電界電子放出が生じているものと推測される。図5における符号番号は図2の場合と同じものを示す。このような電子放出は、図3及び4に示すグラファイトナノファイバーの場合も同じである。

【0022】本発明において電子放出源を構成する炭素膜は電極基板表面上に成膜されるが、バターニングされた電極基板表面のパターン化部分の上に成膜された炭素膜の場合には、電極基板表面上に公知の感光性樹脂液を塗布して行うフォトリソグラフ工程によって、又は印刷工程等によって表面に所望のバターニングが施された電極基板を得、次いでこの特定のパターン化部分に上記のようにしてグラファイトナノファイバーを成長させ、所望のパターン形状の炭素膜を成膜して、これを電子放出源とする。

【0023】また、グラファイトナノファイバーの粉末は、電極基板上に作製されたグラファイトナノファイバー成長層を基板から採取し、回収することにより得られる。本発明によれば、この粉末を、例えば銀ペースト等の導電性ペーストに分散させてペーストを調製し、このペーストを電極基板上に塗布し、乾燥することで、グラファイトナノファイバーを電極基板の所定の場所に付着せしめるか、又は該粉末を公知の導電性溶媒に分散させて調製した分散液に電極基板を浸し、電着法によってグラファイトナノファイバーを電極基板の所定の場所に付着せしめることにより電子放出源である冷陰極源を作製することもできる。このように粉末として取り扱うこと

で、印刷法や電着法により、目的に応じた所望のバターンを有する電子放出源（冷陰極源）を容易に作製することができる。

【0024】本発明の表示素子は、上記したような所望のバターン形状を有する炭素膜を有する電子放出源を備えているので、発光体を所望形状にバターニングされた透明導電膜上に形成すれば、目的に応じて、発光体の特定の部分のみを発光させることができる。

【0025】次に、本発明の電池負極用炭素質材料及びリチウムイオン二次電池について説明する。

【0026】本発明の電池負極用炭素質材料及びリチウムイオン二次電池は、上記した構造を有するグラファイトナノファイバーにリチウムイオンが自由に入り出しが可能であるという技術に基づいて開発されたものである。

【0027】この炭素質材料であるグラファイトナノファイバーは、上記したようにして調製され得る。本発明の電池負極用活物質を構成するグラファイトナノファイバーとしては、上記のようにして得られたグラファイトナノファイバー成長層を基板から採取し、回収して使用する。この活物質を用いて負極（カーボン電極）を作製するには、まず、グラファイトナノファイバーとバインダー（例えば、電極の作製に際し通常用いられるポリフィッ化ビニリデン等の樹脂）とを溶媒（例えば、ジメチルホルムアミド等）中で混練し、負極ミックスを調製する。次いで、ニッケルメッシュと共にペレットに成形し、負極を作製する。

【0028】正極材料としては、十分な量のリチウムを含んでいればよく、特に制限はされないが、本発明では、リチウム遷移金属酸化物を使用した場合に特に良好な性能が得られる。遷移金属としては、例えばコバルト、ニッケルなどの少なくとも一種が好ましい。

【0029】有機溶媒系の電解液としては、リチウムイオン二次電池において通常電解液として用いられているものであれば良く、特に制限はされない。

【0030】本発明のリチウムイオン二次電池については、図6に本発明の炭素質材料を負極活物質として用いて作製したリチウムイオン二次電池の一例として、コイン型二次電池の断面図を示す。これは公知のコイン型電池の構造と同じであり、公知の方法に従って得られる。すなわち、この二次電池は、負極31を、上記グラファイトナノファイバーを混練した負極ミックス用いて円盤状に形成し、セバレータ32を介して、円盤状の正極33を重ねて、その上下をニッケル等からなる負極集電体34、正極集電体35でガスケット36を絶縁しつつ封止することにより作製される。

【0031】

【実施例】次に、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

（実施例1）鉄基板を公知の熱CVD装置内に設置し、

装置内を 1 Pa 程度の真空にした。その後、水素ガスと一酸化炭素ガスとの混合ガスを装置内に導入し、1 気圧でガスフローし、電気炉を用いて基板の温度を 650 °C にし、この温度で 30 分間反応させたところ、基板上にグラフェンシートが成長した。その際の一酸化炭素ガスの濃度は、30 vol % であった。熱 CVD 装置から基板を取り出して、得られた試料について、ラマン散乱スペクトルを測定したところ、グラファイトに特徴的なスペクトルを示し、グラファイト物質が生成したことが確認された。また、この試料について、走査型電子顕微鏡 (SEM) により観測したところ、多数のグラファイトナノファイバーが基板上にカールした状態で成長していることが分かった。このグラファイトナノファイバーを透過型電子顕微鏡 (TEM) により観測したところ、その一本一本の構造は、図 2 に示すような、先端の切られたアイスクリームコーン形状（すなわち截頭円錐形状）を有するグラフェンシートが金属触媒を介して積層されてなる円柱状構造や、図 3 に示すような、触媒金属 22 の表面形状に沿った平板形状のグラフェンシート 21 の小片が各触媒金属表面上に多数積み重なった構造や、図 4 に示すような、触媒金属 22 の表面形状に沿った角度で屈曲している板形状のグラフェンシート 21 の小片が各触媒金属表面上に多数積み重なった構造を有しており、これらの構造が混在していることが分かった。また、図 2 に示すような構造を有するグラファイトナノファイバーは、その中心には貫通空隙が存在し、この空隙は中空であるか又はアモルファスカーボンで充填されており、また、グラファイト面が電極基板から生じた基板金属粒子を一部内包した状態の円柱状構造になっていることが分かった（図 6）。得られたグラファイトナノファイバーの直径は 10 nm ~ 600 nm の範囲内にあった。

【0032】次いで、上記のようにして得られたグラファイトナノファイバー膜からなる電子放出源の特性を測定した。その結果、印加電圧が 0.8 V / μm に達したところで電子放出の開始が確認され、その後印加電圧を大きくするに従って電子放出量が増加し、5 V / μm で、100 mA / cm² に達した。従来技術におけるカーボンナノチューブを用いる針状の電子放出源では、印加電圧 3 V / μm において 1 mA / cm² の電子放出量であったが、本発明の電子放出源では、上記したように非常に小さい印加電圧で大きな電子放出量が得られた。

（実施例 2）インコネル (Ni-Cr-Fe 合金) 基板を、実施例 1 の場合と同じ熱 CVD 装置内に設置し、装置内を 1 Pa 程度の真空にした。その後、水素ガスと二酸化炭素ガスとの混合ガスを装置内に導入し、1 気圧でガスフローし、電気炉を用いて基板の温度を 650 °C にし、この温度で 30 分間反応せしめたところ、基板上にグラフェンシートが成長した。その際の二酸化炭素ガスの濃度は、30 vol % であった。熱 CVD 装置から基

板を取り出して観測したところ、実施例 1 の場合と同様にグラファイトナノファイバーが基板上にカールした状態で成長しており、また、このグラファイトナノファイバーの構造も、実施例 1 の場合と同様な構造のものが混在していることが分かった。

【0033】このようにして得られたグラファイトナノファイバー膜からなる電子放出源の特性を測定したところ、実施例 1 と同程度の電子放出量が得られた。

（実施例 3）SUS 304 基板を、実施例 1 の場合と同じ熱 CVD 装置内に設置し、装置内を 1 Pa 程度の真空にした。その後、水素ガスと一酸化炭素ガスとの混合ガスを装置内に導入し、1 気圧でガスフローし、電気炉を用いて基板の温度を 650 °C にし、60 分間反応させたところ、グラフェンシートが成長した。その際の一酸化炭素ガスの濃度は、30 vol % であった。熱 CVD 装置から基板を取り出して観測したところ、実施例 1 の場合と同様にグラファイトナノファイバーが基板上にカールした状態で成長しており、このグラファイトナノファイバーの構造も、実施例 1 の場合と同様な構造のものが混在していることが分かった。

【0034】次いで、得られたグラファイトナノファイバーを採取し、得られた粉末を市販の配線用銀ペースト（ニラコ社製）に分散・混合し、ペーストを調製した後、印刷法でガラス基板に塗布し、乾燥して電子放出源を作製した。

【0035】このようにして得られたグラファイトナノファイバーの塗布膜からなる電子放出源の特性を測定したところ、実施例 1 と同程度の電子放出量が得られた。

（実施例 4）実施例 1 で得られたグラファイトナノファイバーを採取し、このグラファイトナノファイバーとポリフィッ化ビニリデン（バインダー）とをジメチルホルムアミド溶媒中に混練し、負極ミックスを調製した。次いで、ニッケルメッシュと共にペレットに成形し、カーボン電極（負極）を作製した。この負極について、通常の試験用電池を用いて、その充電容量及び放電容量を評価した。この試験用電池（コイン型電池）の構成は以下の通りである。

【0036】

対極：リチウム金属

40 セパレーター：ポリプロピレン多孔質膜

電解液：炭酸エチレンと炭酸ジメチルとの混合溶媒（容量比で 1 : 1）に電解質として過塩素酸リチウムを 1 モル / l 溶解して調製。

【0037】電池寸法：直径 20 mm × 厚さ 2.5 mm 上記試験用電池に対して、500 μA（電流密度 0.26 mA / cm²）の定電流で充放電を行った。充電終了及び放電終了は、電池電圧がそれぞれ 0 V 及び 1.5 V となった時点とした。得られたグラファイトナノファイバーの負極容量については、充電容量 980 mAh / g、放電容量 930 mAh / g であった。この結果か

ら、グラファイトの理論容量371 mAh/gを遙かに上回る放電容量が得られ、また、充放電効率((放電容量/充電容量)×100)も優れたものであった。

(実施例5) 実施例2で得られたグラファイトナノファイバーを採取し、実施例4の場合と同様にして負極を作製し、その充電容量及び放電容量を評価した。その結果、実施例4におけるグラファイトナノファイバーの場合と同程度の放電容量、充放電効率が得られた。

(実施例6) 実施例3で得られたグラファイトナノファイバーを採取し、実施例4の場合と同様にして負極を作製し、その充電容量及び放電容量を評価した。その結果、実施例4におけるグラファイトナノファイバーの場合と同程度の放電容量、充放電効率が得られた。

(実施例7) 図8(A)及び(B)に示すように、ガラス基板4-1上に、スパッタ法を用いてFeを成膜し、フォトリソグラフィ等の技術を使ってFe膜のライン4-2を形成し、このFeライン上にガラスリブ4-3を介して垂直なゲート電極4-4を作製した。このようにゲート電極の作製された基板を、実施例1の場合と同じ熱CVD装置内に設置し、装置内を1Pa程度の真空にした。その後、水素ガスと二酸化炭素ガスとの混合ガスを装置内に導入し、1気圧でガスフローし、電気炉を用いて基板の温度を650°Cにし、この温度で60分間反応させたところ、基板の表面に見えているFeライン4-2上にグラファイトナノファイバーが成長した。

【0038】このようにグラファイトナノファイバーの成長したカソード基板と蛍光体ラインを持つアノード基板とを平行に保ち、基板間の空間を10⁻⁷Torrの真空中に引きながら両基板を張り合わせた。

【0039】アノードに数kVの電圧を印加しながら、ゲート電極に電界100Vを加えると、任意のドットから電子放出が確認された。

【0040】

【発明の効果】本発明によれば、特定の構造を有するグラファイトナノファイバーが提供され、これを利用するにより、カーボンナノチューブでは達成できないか、又は達成困難である高電子放出密度、低電界電子放出性能の達成を可能にする炭素系電子放出源(冷陰極源)を作製し、提供することができ、さらにこの炭素系電子放出源を有する、発光体の所望部分の発光を可能とする表示素子を提供することができる。

【0041】また、本発明によれば、上記グラファイト

ナノファイバーを利用することにより、リチウムに対するドープ量が大きく、充放電効率の大きな電池負極用炭素質材料を提供することができ、この炭素質材料を負極活物質とする負極を用いることによりサイクル性能や、充電性能や、充放電容量に優れたリチウムイオン二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】従来技術における代表的な冷陰極源の構成を模式的に示す断面図。

【図2】本発明のグラファイトナノファイバーの構造のうちの一つを模式的に示す断面図。

【図3】本発明のグラファイトナノファイバーの構造のうち、別の構造を模式的に示す断面図。

【図4】本発明のグラファイトナノファイバーの構造のうち、さらに別の構造を模式的に示す断面図。

【図5】本発明のグラファイトナノファイバーの電子放出を説明するための模式図。

【図6】本発明のグラファイトナノファイバーを負極物質として利用したリチウムイオン二次電池の側断面図。

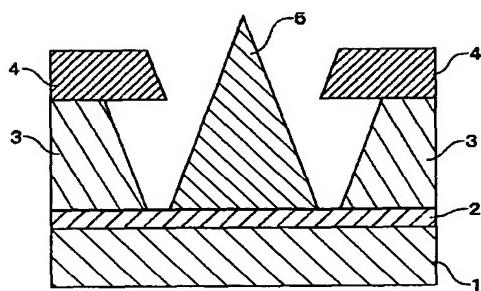
【図7】本発明のグラファイトナノファイバーの透過型電子顕微鏡(TEM)写真。

【図8】(A) ゲート電極の作製された基板の上面図。(B) 図8(A)の基板において線a-a'からみたその断面図。

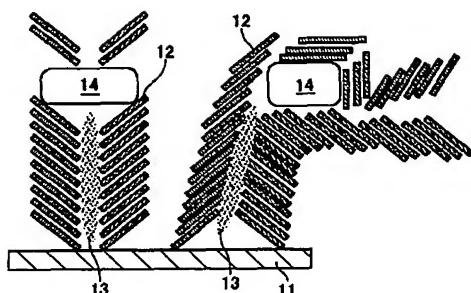
【符号の説明】

1 基板	2 電極基板
3 絶縁物	4 ゲート電極
5 陰極チップ	11 金属電極基板
12 グラフェンシート	13 空隙
14 基板金属粒子(触媒金属)	21 グラフェンシート
22 触媒金属	31 負極
32 セバレータ	33 正極
34 負極集電体	35 正極集電体
36 ガスケット	41 ガラス基板
42 Feライン	43 ガラスリブ
44 ゲート電極	

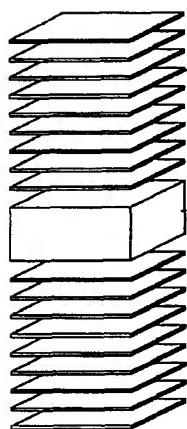
【図1】



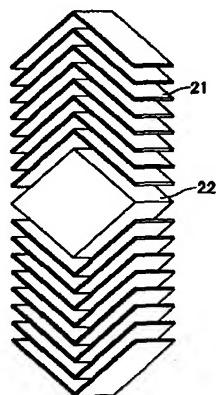
【図2】



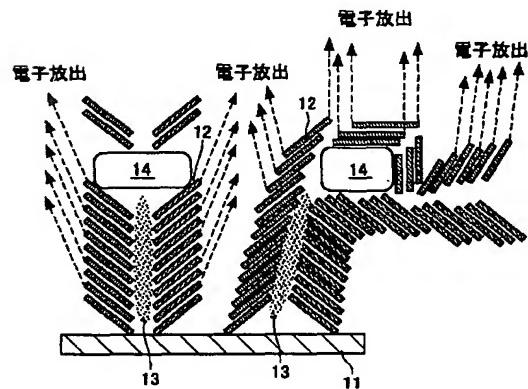
【図3】



【図4】

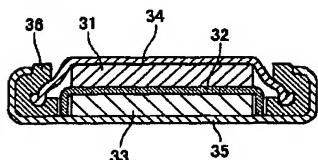


【図5】

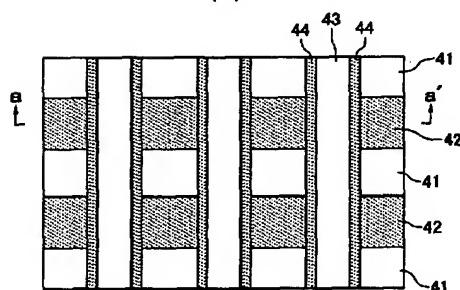


【図8】

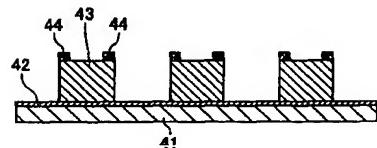
【図6】



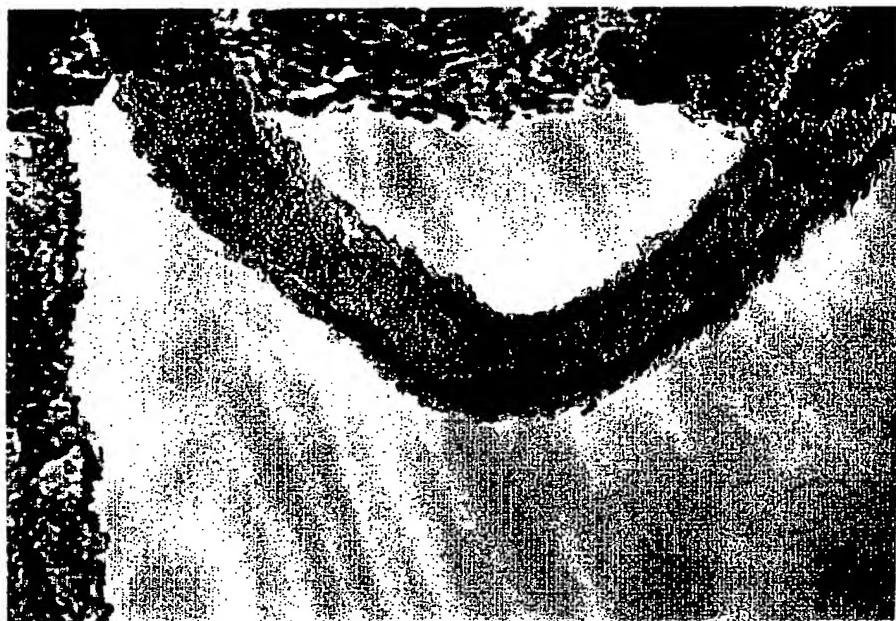
(A)



(B)



【図7】



フロントページの続き

(51)Int.CI. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
H 0 1 J	29/04	H 0 1 J 31/12	C
	31/12	H 0 1 M 4/02	D
H 0 1 M	4/02	4/58	Z
	4/58	10/40	
	10/40	H 0 1 J 1/30	F

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-288625
 (43)Date of publication of application : 19.10.2001

(51)Int.CI.

D01F	9/127
C01B	31/02
C23C	16/26
H01J	1/304
H01J	9/02
H01J	29/04
H01J	31/12
H01M	4/02
H01M	4/58
H01M	10/40

(21)Application number : 2001-004550

(71)Applicant : ULVAC JAPAN LTD

(22)Date of filing : 12.01.2001

(72)Inventor : MURAKAMI HIROHIKO
 HIRAKAWA MASAAKI
 TANAKA CHIAKI

(30)Priority

Priority number : 2000028001
 2000028003

Priority date : 04.02.2000
 04.02.2000

Priority country : JP

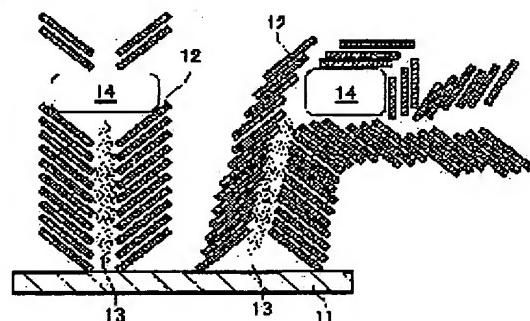
JP

(54) GRAPHITE NANOFIBER, ELECTRON EMITTING SOURCE AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME, DISPLAY ELEMENT HAVING THE ELECTRON EMITTING SOURCE, AND LITHIUM ION SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a cathode material capable of achieving a high electron-emitting density and an electron-emitting properties in a low electric field, and further to provide an electron-emitting source having the material, a method for producing the electron-emitting source, a display element having the electron-emitting source and a lithium ion secondary battery obtained by using the carbonaceous material as an activate material for a cathode.

SOLUTION: This graphite nanofiber material has a columnar structure obtained by laminating graphene sheets having truncated ice cream cone shapes through a catalytic metal, or a structure obtained by stacking small fragments of the graphene sheets having shapes along the surface shape of the catalytic metal through the catalytic metal. The catalytic metal is composed of Fe, Co or an alloy containing at least one kind of these metals. The electron-emitting source, the display element constituted so that a desired part of a light emitter may emit the light, the carbonaceous material for the cathode of the battery, and the



lithium ion secondary battery are obtained by utilizing the material.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The graphite nano fiber characterized by having the pillar-like structure where the laminating of the graphene sheet which has the ice cream cone configuration where the nose of cam was cut was carried out through the catalyst metal, or the structure in which the wafer of a graphene sheet which has the configuration where it met in the shape of [of a catalyst metal] surface type was piled up through the catalyst metal.

[Claim 2] The graphite nano fiber according to claim 1 which the penetration opening which exists in the center is hollow in the graphite nano fiber which has the aforementioned pillar-like structure, is filled up with amorphous carbon, and is characterized by the diameter being 10nm – 600nm.

[Claim 3] The graphite nano fiber according to claim 1 or 2 characterized by being what the aforementioned catalyst metal becomes from an alloy including at least one kind of Fe, Co(es), or these metals.

[Claim 4] an electrode substrate front-face top -- or the source of electron emission where it is the source of electron emission which consists of a carbon film prepared on the patterning portion of the electrode substrate front face by which patterning was carried out, and this carbon film is characterized by the bird clapper from a graphite nano fiber according to claim 1 to 3

[Claim 5] The source of electron emission according to claim 4 characterized by being what the electrode substrate for forming the aforementioned carbon film becomes from an alloy including at least one kind of Fe, Co(es), or these metals.

[Claim 6] the electrode substrate front-face top which consists of an alloy containing at least one sort of Fe, Co(es), or these metals by heat CVD using carbon content gas and hydrogen gas -- or the production method of the source of electron emission characterized by making a graphene sheet grow and obtaining the growth phase of a graphite nano fiber according to claim 1 to 3 on the patterning portion of this electrode substrate front face by which patterning was carried out

[Claim 7] applying the paste which the solvent was distributed and prepared the powder of a graphite nano fiber according to claim 1 to 3 on an electrode substrate -- or the production method of the source of electron emission characterized by dipping an electrode substrate in the dispersion liquid which the solvent was distributed and prepared this powder, making this graphite nano fiber adhere to an electrode substrate by the electrodeposition process, and producing the source of electron emission

[Claim 8] Two or more transparent electric conduction films by which patterning was carried out to the predetermined configuration. The source of electron emission which comes to prepare the carbon film which consists of a graphite nano fiber according to claim 1 to 3 in the patterning portion of the electrode substrate front face by which patterning was carried out, and the emitter by which opposite arrangement was carried out to this carbon film. It is the display device equipped with the above, and if this carbon film and this transparent electric conduction film are chosen and voltage is impressed, it will be characterized by emitting an electron from this carbon film, and being constituted so that only the specific portion of this emitter may emit

light.

[Claim 9] Carbonaceous material for cell negative electrodes characterized by the bird clapper from a graphite nano fiber according to claim 1 to 3.

[Claim 10] The rechargeable lithium-ion battery with which this carbonaceous material is characterized by the bird clapper from a graphite nano fiber according to claim 1 to 3 in the positive electrode which makes a lithium transition-metals oxide a positive active material, the negative electrode which makes carbonaceous material a negative-electrode active material, and the rechargeable lithium-ion battery which has the electrolytic solution of an organic-solvent system.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to a graphite nano fiber, the source of electron emission and its production method, the display device that has this source of electron emission, and a rechargeable lithium-ion battery. It is related with the rechargeable lithium-ion battery using the display device which has the production method of the source of electron emission in which it comes to prepare the graphite nano fiber and this graphite nano fiber which are especially applied to the source of electron emission for a display use, and this source of electron emission by heat CVD, and this source of electron emission, the carbonaceous material for cell negative electrodes which consists of this graphite nano fiber, and this carbonaceous material for cell negative electrodes as a negative-electrode active material. Since the amount of emission electron of this source of electron emission is large, it can also be used not only for a flat panel like FED but for the conventional CRT electron source.

[0002]

[Description of the Prior Art] The source of cold cathode means the cathode which is the source of electron emission to which an electron is made to emit, without heating. The composition of the typical source of cold cathode is shown in drawing 1 . In this case, in order to form a cone-like cathode chip (chip which consists of W, Mo, Si, etc.) on an electrode substrate The electrode substrate (metal-electrode substrate which consists of W, Mo, Si, etc.) 2 is first formed on a substrate 1. this electrode substrate 2 top -- the insulating body membrane as an insulator 3, and a gate electrode (W and Mo --) The metal gate film as a gate electrode 4 which consists of Si etc. is formed, a resist film is further formed on it, a hole pattern is produced with lithography technology etc., metal gate film and insulating body membrane directly under are *****ed, and the electrode substrate 2 is exposed. Subsequently, vacuum evaporationo is performed from across, rotating a perpendicular [as opposed to a substrate side for this electrode substrate] as a medial axis, and the cone-like cathode chip 5 is obtained. For example, in deposition of Mo which is emitter material, while Mo atom plugs up opening gradually itself, the direction of vacuum evaporationo is adjusted so that it may deposit in a hole, excessive Mo film deposited outside the hole with the ablation film is removed, and an emitter is produced after that. The thing of a display use is driven by 100v [/micrometer] electric field with the emitter produced by this method now.

[0003] As described above, although Si, Mo, etc. have been examined until now, using a carbon nanotube for a cathode material in recent years is examined as a cathode material. The carbon nanotube had the shape of a cylindrical shape formed by the helical structure which made the carbon 6 member ring main structure, it is the graphite fiber of the multiplet structure by which the cylinder has been arranged in the shape of [very detailed] a concentric circle, and either of the end has opened it wide. This carbon nanotube is superior to other metallic materials in performances, such as the electron emission characteristic, thermal resistance, and chemical stability. It is possible for such a carbon nanotube to grow up a carbon nanotube perpendicularly to a substrate on a specific substrate according to the carbon nanotube producing method for usually being produced by the arc discharge method, the laser evaporating method, the plasma

CVD method, etc., and having used microwave CVD especially. In the source of cold cathode (source of electron emission) produced by the above-mentioned method, the amount of electron emission sets in applied voltage of 3v/micrometer, and they are about two 1 mA/cm and a low. [0004] Moreover, with the miniaturization of electronic equipment, high-energy density-ization of a cell is demanded, therefore the highly efficient rechargeable lithium-ion battery is developed in recent years. For example, it excels in the cycle-life performance in which it is produced by using for a negative electrode the above-mentioned carbon nanotube which has the monolayer wall surface which is carbonaceous material, and deals, and the big rechargeable lithium-ion battery of service capacity is proposed. This uses that the carbon intercalation compound of a lithium can form easily electrochemically. That is, if it charges in nonaqueous electrolyte by using carbon as a negative electrode, the lithium in the positive electrode containing a lithium will be electrochemically doped between the layers of negative-electrode carbon, the carbon with which this lithium was doped acts as a lithium electrode, with electric discharge, a ** dope is carried out from between carbon layers, and a lithium returns all over a positive electrode. Since the charge (mAh/g) per unit weight of the carbonaceous material at this time is decided by the amount of dopes of a lithium, in order to obtain a high charge, in a negative electrode, it is necessary to enlarge the amount of dopes of a lithium as much as possible.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Since the electron emission from a carbon nanotube is produced from the nose of cam or rejected region in the case of the source of electron emission which consists of the conventional carbon nanotube including the carbon nanotube made to grow perpendicularly to a substrate as described above, there is a problem that it is inapplicable for the moment in the operation as which high current density is required like the electron source for CRT.

[0006] Moreover, although a part for a defective part and the open end of this nanotube is needed in order for a lithium ion to invade into a carbon nanotube in the case of the rechargeable lithium-ion battery which used the above-mentioned carbon nanotube as negative-electrode material, the conventional carbon nanotube is not necessarily enough. That is, since a lithium ion cannot invade in amount sufficient in a carbon nanotube and the amount of dopes of a lithium does not become large, there are a long cycle life which may fully be satisfied, and a problem that high-speed charge is not obtained.

[0007] [whether with a carbon nanotube, it can attain by the technical problem of this invention being canceling the trouble of the above-mentioned conventional technology, and] Or the cathode material to which achievement can attain difficult high electron emission density and a low field-electron-emission performance, The source of carbon system electron emission which consists of this cathode material and its production method, the display device which has this source of electron emission, The cycle life using a big carbonaceous material for cell negative electrodes and this carbonaceous material of the amount of lithium dopes as an active material of a negative electrode is long enough, and is for service capacity to offer a big rechargeable lithium-ion battery possible [high-speed charge].

[0008]

[Means for Solving the Problem] This invention persons about the cathode material which has high electron emission density and a low field-electron-emission performance Moreover, about the carbonaceous material which can be used as an active material of a negative electrode, wholeheartedly, although research and development have been furthered, for a cycle life to be longer than before and for service capacity obtain a large rechargeable lithium-ion battery possible [high-speed charge] Were obtained in process in which a crystal is made to grow using carbon content gas and hydrogen gas by heat CVD. It finds out that there is a performance which was excellent as an active material of the electron emission characteristic excellent in the graphite nano fiber which has the structure which is not reported conventionally, and the negative electrode for rechargeable lithium-ion batteries, and came to complete this invention.

[0009] The graphite nano fiber of this invention consists of having the pillar-like structure where the laminating of the graphene sheet which has the ice cream cone configuration where the nose of cam was cut was carried out through the catalyst metal, or the structure in which the wafer

of a graphene sheet which has the configuration where it met in the shape of [of a catalyst metal] surface type was piled up through the catalyst metal. Among these, in the graphite nano fiber which has pillar-like structure, the penetration opening which exists in the center is hollow, it fills up with amorphous carbon, and it is desirable that the diameter is 10nm – 600nm. An electron emission performance is inferior in what, for the moment, cannot compound that whose diameter is less than 10nm, and exceeds 600nm. As for the aforementioned catalyst metal, it is desirable that it is what consists of an alloy including at least one kind of Fe, Co(es), or these metals. The above graphite nano fibers are useful as a cathode material which has the outstanding electron emission characteristics, such as the high electron emission characteristic and a low field-electron-emission performance.

[0010] the source of electron emission of this invention -- an electrode substrate front-face top -- or it consists of a carbon film prepared on the patterning portion of the electrode substrate front face by which patterning was carried out, and this carbon film consists of a graphite nano fiber which has the above-mentioned structure Moreover, as for the electrode substrate for forming the aforementioned carbon film, it is desirable that it is what consists of an alloy including at least one kind of Fe, Co(es), or these metals. There is a catalysis for forming a graphite nano fiber in these metals. The electron emission characteristic which was [performance / low field-electron-emission / high electron emission density,] excellent is attained by the source of electron emission in which this graphite nano fiber was prepared.

[0011] The production method of the source of electron emission of this invention uses carbon content gas and hydrogen gas by heat CVD. On the electrode substrate front face which consists of an alloy containing at least one sort of Fe, Co(es), or these metals Or it consists of obtaining the growth phase of a graphite nano fiber which has the structure which the carbon film was made to grow and was described above at the membrane formation temperature of the grade which does not exceed the heat-resistant temperature of a substrate on the patterning portion of this electrode substrate front face by which patterning was carried out. What has this growth phase serves as a source of electron emission, and constitutes the source of cold cathode.

[0012] Dip an electrode substrate in the dispersion liquid which extract the powder of a graphite [which has the structure which described above the source of the electron emission of this invention again] nano fiber, and a solvent is made to distribute this powder, prepare a paste, and apply this paste on an electrode substrate and which depended especially, or the solvent was made to distribute this powder, and were prepared, a this graphite nano fiber is made to adhere to an electrode substrate by the electrodeposition process, and it can also produce.

[0013] The display device of this invention has the source of electron emission which comes to prepare two or more transparent electric conduction films by which patterning was carried out to the predetermined configuration, and the carbon film which consists of a graphite nano fiber which has said structure in the patterning portion of the electrode substrate front face by which patterning was carried out, and the emitter by which opposite arrangement was carried out to this carbon film. In this display device, since opposite arrangement of a carbon film and the emitter is carried out, if this carbon film and this transparent electric conduction film are chosen arbitrarily and voltage is impressed, an electron will be emitted from this carbon film and only the specific portion of this emitter will emit light.

[0014] The carbonaceous material for cell negative electrodes of this invention consists of a graphite nano fiber which has the above-mentioned structure, and its amount of lithium dopes is large. The performance of high capacity did not come out of the graphite nano fiber with which a diameter exceeds 600nm. Since a lithium ion has two or more open fields which can go in and out freely into a graphite nano fiber while having the property as activated carbon to have a big specific surface area, since it has the fine structure almost of the same grade as the conventional carbon nanotube, such a graphite nano fiber becomes the outstanding negative-electrode active material which has a big charge-and-discharge capacity exceeding the geometric capacity (372 mAh/g) of graphite.

[0015] The rechargeable lithium-ion battery of this invention consists of a graphite nano fiber which has the structure which this carbonaceous material described above in the positive

electrode which makes a lithium transition-metals oxide a positive active material, the negative electrode which makes carbonaceous material a negative-electrode active material, and the rechargeable lithium-ion battery which has the electrolytic solution of an organic-solvent system. By using such a carbonaceous material, a cycle life is long and a rechargeable lithium-ion battery with large service capacity is obtained possible [high-speed charge].

[0016]

[Embodiments of the Invention] The ice cream cone configuration where the nose of cam was cut as the graphite nano fiber of this invention was described above, Namely, it is the pillar-like structure where the laminating of many graphene sheets which have a truncated cone configuration was carried out through the catalyst metal. It has the structure in which the wafer of a graphene sheet which has the configuration where have the structure which the penetration opening which exists in the center is hollow, or is filled up with amorphous carbon, and it met in the shape of [of a catalyst metal] surface type or was piled up through the catalyst metal. Moreover, if it is the field configuration which takes the structure in which the wafer of the graphene sheet of a monotonous configuration which met in the shape of [the] surface type was piled up when the shape of surface type of a catalyst metal was a plane without an angle, or has an angle, the structure in which the wafer of the graphene sheet of a board configuration with the angle in alignment with the field configuration was piled up will be taken.

[0017] Such a graphite nano fiber may be produced by heat CVD. For example, the metal substrate which consists of an alloy including at least one kind of Fe, Co(es), or these metals is laid in the heat CVD system equipped with the electric furnace. After making the inside of equipment into a vacuum, introduce carbon content gas and hydrogen gas, such as a carbon monoxide and a carbon dioxide, in equipment, and usually at the membrane formation temperature of the grade which does not exceed the heat-resistant temperature of a substrate with one atmospheric pressure generally At the temperature of 1500 degrees C or less, it is 400 degrees C – 1000 degrees C in temperature preferably, and can produce by growing up a graphene sheet on this substrate. Thus, the graphite nano fiber was made to deposit with the source of electron emission on a substrate. There is a catalysis for forming a graphite nano fiber in this substrate metal. When the growth rate of a graphite nano fiber became it extremely slow that membrane formation temperature was less than 400 degrees C, and it exceeded 1500 degrees C and industrial application is considered, there is a problem that the cost of heat energy starts. For example, when using as an object for a display, it is the temperature which does not exceed the heat-resistant temperature of a glass substrate, and it is required to grow up a graphite nano fiber.

[0018] 1 one structure of a graphite nano fiber where you made it grow up on a metal-electrode substrate As typically shown in drawing 2 , the graphene sheet 12 which has a truncated cone configuration on the metal-electrode substrate 11 to the predetermined sense for example, in for example, the state where the edge at the nose of cam (head) of a truncated cone adheres on an electrode substrate front face Or it is in the state where the edge of the pars basilaris ossis occipitalis of a truncated cone adheres on an electrode substrate front face, or where both adhesion modes are mixed, it grows up, and it has the pillar-like structure by which the laminating was carried out. Thus, the penetration opening 13 exists in the center, and this opening is hollow or is filled up with the graphite nano fiber by which the laminating was carried out with amorphous carbon. Moreover, into the manufacture process, where a part is connoted, the laminating of the substrate metal particles 14 produced from the electrode substrate is grown up and carried out.

[0019] Moreover, there is a thing as typically shown in drawing 3 and drawing 4 in addition to what is shown in drawing 2 in 1 one structure of the above-mentioned graphite nano fiber.

namely, as shown in drawing 3 , when the shape of surface type of the catalyst metal 22 of the metal substrate origin is a plane without an angle As the structure to which many wafers of the graphene sheet 21 of a monotonous configuration which met in the shape of [the] surface type were piled up on each catalyst surface of metal is taken and it is typically shown in drawing 4 In being the field configuration in which the shape of surface type of the catalyst metal 22 of the metal substrate origin has an angle, it takes the structure to which many wafers of the graphene

sheet 21 of a board configuration with the angle which met in the shape of [the] surface type were piled up on each catalyst surface of metal.

[0020] The graphite nano fiber obtained by this invention intermingles for it and has drawing 2 and the structure shown in 3 and 4.

[0021] By forming a graphite nano fiber which was described above on the metal-electrode substrate, it becomes possible about the field-electron-emission property from the source of carbon system electron emission to high-performance-ize. Specifically, it is applied voltage of the same grade as the conventional carbon nanotube, and the electron emission of high current density becomes possible, and electron emission of high current density sufficient to the grade which can be used for the electron source for CRT is obtained. For example, the model of the electron emission is explained by making into representation the graphite nano fiber which has the structure shown in drawing 2. What the field electron emission has produced is conjectured from the edge of each graphite nano fiber, i.e., the edge of each graphene sheet 12, so that clearly from the ** type view of the electron emission of the graphite nano fiber shown in drawing 5. The sign number in drawing 5 shows the same thing as the case of drawing 2. Such electron emission is the same also for the case of the graphite nano fiber shown in drawing 3 and 4.

[0022] Although the carbon film which constitutes the source of electron emission in this invention is formed on an electrode substrate front face In the case of the carbon film formed on the patterning portion of the electrode substrate front face by which patterning was carried out According to the Fort Lee SOGURAFU process performed by applying well-known photopolymer liquid on an electrode substrate front face Or by presswork etc., the electrode substrate by which desired patterning was performed to the front face is obtained, subsequently to this specific patterning portion, a graphite nano fiber is grown up as mentioned above, and the carbon film of a desired pattern configuration is formed, and let this be a source of electron emission.

[0023] Moreover, the powder of a graphite nano fiber is obtained by extracting from a substrate the graphite nano fiber growth phase produced on the electrode substrate, and collecting them. According to this invention, this powder distribute conductive pastes, such as a silver paste, prepare a paste, apply this paste on an electrode substrate, and by for example, the thing to dry [whether a graphite nano fiber is made to adhere to the predetermined place of an electrode substrate, and] Or an electrode substrate can be dipped in the dispersion liquid which the well-known conductive solvent was distributed and prepared this powder, and the source of cold cathode which is a source of electron emission can also be produced by making a graphite nano fiber adhere to the predetermined place of an electrode substrate by the electrodeposition process. Thus, by dealing with it as powder, the source of electron emission (source of cold cathode) which has a desired pattern according to the purpose is easily producible with print processes and an electrodeposition process.

[0024] If an emitter is formed on the transparent electric conduction film by which patterning was carried out to the request configuration, it can make only the specific portion of an emitter emit light according to the purpose, since the display device of this invention is equipped with the source of electron emission which has the carbon film which has a desired pattern configuration which was described above.

[0025] Next, the carbonaceous material for cell negative electrodes and the rechargeable lithium-ion battery of this invention are explained.

[0026] The carbonaceous material for cell negative electrodes and the rechargeable lithium-ion battery of this invention are developed by the graphite nano fiber which has the above-mentioned structure based on the technology [lithium ion] in which it can go in and out freely.

[0027] As the graphite nano fiber which is this carbonaceous material was described above, it may be prepared. As a graphite nano fiber which constitutes the active material for cell negative electrodes of this invention, the graphite nano fiber growth phase obtained as mentioned above is extracted, collected and used from a substrate. In order to produce a negative electrode (carbon electrode) using this active material, first, a graphite nano fiber and a binder (for example, resins, such as a polyvinylidene fluoride usually used on the occasion of production of

an electrode) are kneaded in solvents (for example, dimethylformamide etc.), and a negative-electrode mix is prepared. Subsequently, it fabricates on a pellet with a nickel mesh, and a negative electrode is produced.

[0028] That what is necessary is just to include sufficient quantity of the lithium as a positive-electrode material, although especially a limit is not carried out, when a lithium transition-metals oxide is used, by this invention, a good performance is obtained especially. As transition metals, cobalt, nickel, etc. have a desirable kind at least, for example.

[0029] Especially a limit is not carried out that what is necessary is just what is usually used as the electrolytic solution in the rechargeable lithium-ion battery as the electrolytic solution of an organic-solvent system.

[0030] About the rechargeable lithium-ion battery of this invention, the cross section of a coin type rechargeable battery is shown as an example of the rechargeable lithium-ion battery which used the carbonaceous material of this invention as a negative-electrode active material, and produced it to drawing 6. This is the same as the structure of a well-known coin type cell, and is obtained according to a well-known method. That is, this rechargeable battery forms a negative electrode 31 in the shape of [which kneaded the above-mentioned graphite nano fiber / for a negative-electrode mix] a **** disk, and is produced by closing insulating a gasket 36 through separator 32 with the negative-electrode charge collector 34 and the positive-electrode charge collector 35 which consist the upper and lower sides of nickel etc. in piles in the disk-like positive electrode 33.

[0031]

[Example] Next, although an example explains this invention in detail, this invention is not limited at all by these examples.

(Example 1) The iron substrate was installed in the well-known heat CVD system, and the inside of equipment was made into the about 1Pa vacuum. Then, when introduced the mixed gas of hydrogen gas and carbon monoxide gas in equipment, the gas flow was carried out with one atmospheric pressure, temperature of a substrate was made into 650 degrees C using the electric furnace and it was made to react for 30 minutes at this temperature, the graphene sheet grew on the substrate. The concentration of the carbon monoxide gas in that case was 30vol%. The substrate was taken out from the heat CVD system and what the spectrum characteristic of graphite was shown and the graphite matter generated about the obtained sample when the Raman scattered spectrum was measured was checked. Moreover, about this sample, when observed with the scanning electron microscope (SEM), it turns out that it is growing up after many graphite nano fibers have curled on a substrate. When this graphite nano fiber is observed with a transmission electron microscope (transverse electromagnetic), the 1 one structure The pillar-like structure of coming to carry out the laminating of the graphene sheet which has the ice cream cone configuration (namely, truncated cone configuration) where the nose of cam as shown in drawing 2 was cut through a metal catalyst, The structure to which many wafers of the graphene sheet 21 of a monotonous configuration which met in the shape of [of the catalyst metal 22 as shown in drawing 3] surface type were piled up on each catalyst surface of metal, It turns out that the wafer of the graphene sheet 21 of the board configuration crooked at the angle which met in the shape of [of the catalyst metal 22 as shown in drawing 4] surface type has a heap of [much] structures on each catalyst surface of metal, and such structures are intermingled. Moreover, it turns out that it has pillar-like structure in the state where a part of substrate metal particles which, as for the graphite nano fiber which has structure as shown in drawing 2, a penetration opening exists in the center, this opening is hollow, or is filled up with amorphous carbon, and the graphite side produced from the electrode substrate were connoted (drawing 6). The diameter of the obtained graphite nano fiber suited within the limits of 10nm – 600nm.

[0032] Subsequently, the property of the source of electron emission which consists of a graphite nano fiber film obtained as mentioned above was measured. Consequently, the start of electron emission was checked in the place which applied voltage arrived at [micrometer] in 0.8v /, the amount of electron emission increased as applied voltage was enlarged after that, and 100 mA/cm² was reached in micrometer in 5v /. Although it was the amount of electron

emission of 1 mA/cm² in the applied voltage of 3v/micrometer in the needlelike source of electron emission using the carbon nanotube in the conventional technology, as described above, the big amount of electron emission was obtained with very small applied voltage in the source of electron emission of this invention.

(Example 2) The Inconel (nickel-Cr-Fe alloy) substrate was installed in the same heat CVD system as the case of an example 1, and the inside of equipment was made into the about 1Pa vacuum. Then, when the mixed gas of hydrogen gas and the choke damp was introduced in equipment, the gas flow was carried out with one atmospheric pressure, temperature of a substrate was made into 650 degrees C using the electric furnace and you made it react for 30 minutes at this temperature, the graphene sheet grew on the substrate. The concentration of the choke damp in that case was 30vol%. When the substrate was taken out and observed from the heat CVD system, it turns out that it is growing up after the graphite nano fiber has curled on a substrate like the case of an example 1, and the thing of the structure as the case of an example 1 also with the same structure of this graphite nano fiber is intermingled.

[0033] Thus, when the property of the source of electron emission which consists of the obtained graphite nano fiber film was measured, the amount of electron emission of the same grade as an example 1 was obtained.

(Example 3) SUS304 substrate was installed in the same heat CVD system as the case of an example 1, and the inside of equipment was made into the about 1Pa vacuum. Then, when introduced the mixed gas of hydrogen gas and carbon monoxide gas in equipment, the gas flow was carried out with one atmospheric pressure, temperature of a substrate was made into 650 degrees C using the electric furnace and it was made to react for 60 minutes, the graphene sheet grew. The concentration of the carbon monoxide gas in that case was 30vol%. When the substrate was taken out and observed from the heat CVD system, it turns out that it is growing up after the graphite nano fiber has curled on a substrate like the case of an example 1, and the thing of the structure as the case of an example 1 also with the same structure of this graphite nano fiber is intermingled.

[0034] Subsequently, after having extracted the obtained graphite nano fiber, distributing and mixing and preparing a paste to the silver paste for wiring of marketing of the obtained powder (product made from NIRAKO), by print processes, it applied to the glass substrate, it dried, and the source of electron emission was produced.

[0035] Thus, when the property of the source of electron emission which consists of an application film of the obtained graphite nano fiber was measured, the amount of electron emission of the same grade as an example 1 was obtained.

(Example 4) The graphite nano fiber obtained in the example 1 was extracted, this graphite nano fiber and polyvinylidene fluoride (binder) were kneaded in the dimethylformamide solvent, and the negative-electrode mix was prepared. Subsequently, it fabricated on the pellet with a nickel mesh, and the carbon electrode (negative electrode) was produced. About this negative electrode, the charge capacity and service capacity were evaluated using the usual cell for an examination. The composition of this cell for an examination (coin type cell) is as follows.

[0036]

counter electrode: --- lithium metal separator: --- polypropylene porous-membrane electrolytic-solution: --- the mixed solvent (it is 1:1 at a capacity factor) of an ethylene carbonate and a dimethyl carbonate --- as an electrolyte --- a lithium perchlorate --- one mol/l. --- dissolving --- manufacture

[0037] Cell size: Charge and discharge were performed by the constant current of 500microA (current density 0.26 mA/cm²) to the cell for the 2.5mm [in diameter / of 20mm / x thickness] above-mentioned examination. The charge end and the electric discharge end were considered as the time of a cell voltage being set to 0V and 1.5V, respectively. About the negative-electrode capacity of the obtained graphite nano fiber, they were charge capacity 980 mAh/g and service-capacity 930 mAh/g. The service capacity which exceeds geometric capacity 371 mAh/g of graphite it to be ** was obtained from this result, and charge-and-discharge efficiency (service capacity / charge capacity) (x100) was also excellent.

(Example 5) The graphite nano fiber obtained in the example 2 was extracted, the negative-

electrode was produced like the case of an example 4, and the charge capacity and service capacity were evaluated. Consequently, service capacity of the same grade as the case of the graphite nano fiber in an example 4 and charge-and-discharge efficiency were acquired.

(Example 6) The graphite nano fiber obtained in the example 3 was extracted, the negative electrode was produced like the case of an example 4, and the charge capacity and service capacity were evaluated. Consequently, service capacity of the same grade as the case of the graphite nano fiber in an example 4 and charge-and-discharge efficiency were acquired.

(Example 7) As shown in drawing 8 (A) and (B), on the glass substrate 41, the spatter was used, Fe was formed, the line 42 of Fe film was formed using technology, such as a photolithography, and the perpendicular gate electrode 44 was produced through the glass rib 43 on this Fe line. Thus, the substrate by which the gate electrode was produced was installed in the same heat CVD system as the case of an example 1, and the inside of equipment was made into the about 1Pa vacuum. Then, when introduced the mixed gas of hydrogen gas and the choke damp in equipment, the gas flow was carried out with one atmospheric pressure, temperature of a substrate was made into 650 degrees C using the electric furnace and it was made to react for 60 minutes at this temperature, the graphite nano fiber grew on the Fe line 42 which is visible on the surface of the substrate.

[0038]